

УДК 621.794:621.891

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МИКРОПЛАЗМЕННОГО АНОДИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

**И. И. ЗЛОТНИКОВ, О. И. ПРОНЕВИЧ, А. П. СОЛОГУБОВ**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

**Ключевые слова:** алюминиевые сплавы, микроплазменное анодирование, щелочные электролиты, оксидно-керамические покрытия.

### **Введение**

Метод микроплазменного анодирования (МПА), основанный на анодной поляризации поверхности металлов в растворе электролитов при условии протекания микроплазменных разрядов, является сложным многофакторным процессом. Технология МПА достаточно хорошо отработана для вентильных металлов (алюминий, титан, магний и др.), т. е. металлов, на которых оксидные пленки обладают односторонней или асимметричной проводимостью в системе «металл–оксид–электролит», причем положительный потенциал на металле, на котором образована анодная оксидная пленка, соответствует запирающему или обратному направлению. Под действием высокого напряжения на поверхности металла возникают мигрирующие точечные разряды, под действием которых поверхностный слой оксидируется с образованием оксидно-керамического покрытия, прочно сцепленного с основой. Согласно современным представлениям [1]–[4] разряд при МПА является газовым и возникает в результате электрического пробоя парогазовых «пробок», образующихся в микропорах растущего пористого оксидного слоя. В результате на поверхности анода формируется оксидно-керамическое покрытие, состоящее преимущественно из кристаллического оксида материала анода: для алюминия это  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  во внутренних слоях покрытия и муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) во внешних, для титана –  $\text{TiO}_2$  преимущественно в форме рутила. Такие покрытия обладают повышенной твердостью, износостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами и находят применение в различных областях техники. Регулируя составы электролита и режимы проведения оксидирования, можно получать противокоррозионные и износостойкие, декоративные и диэлектрические, теплозащитные и упрочняющие покрытия [1]–[4]. Известно, что атомы легирующих элементов, входящие в состав оксидируемого алюминиевого сплава, внедряются в кристаллическую решетку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , резко изменяя структуру и свойства получаемого керамического покрытия [1], [3]. Но такой способ направленного управления кристаллической структурой покрытия имеет очень ограниченное применение. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что при микроплазменном оксидировании также возможен переход ионов металлов и неметаллов из электролита в объем формируемого оксидного слоя, что изменяет физико-химические свойства покрытия [1], [3]. Однако в настоящее время еще не разработан общий механизм направленного регулирования кристаллической структуры и

свойств покрытий методом внедрения ионов из электролитов и даже не накоплено достаточно фактов и закономерностей для создания рабочих моделей. Это связано с тем, что процесс МПА является крайне неравновесным термодинамическим процессом, неравновесность которого поддерживается постоянным подводом энергии большой плотности и вещества (ионы электролита).

Целью настоящей работы является изучение свойств и структуры оксидно-керамических покрытий, получаемых МПА алюминия в силикатно-щелочных электролитах, содержащих ионы переходных металлов и рассмотрение областей применения полученных модифицированных керамических покрытий.

#### **Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследований использовали алюминиевую фольгу марки АД1 толщиной 100 мкм и пластины толщиной 1 мм, из которых изготавливали прямоугольные электроды площадью 10 см<sup>2</sup>. Кроме того, покрытия наносили на некоторые детали из алюминиевых сплавов Д16 и АК4. Процесс МПА алюминия проводили в симметричном анодно-катодном режиме с использованием промышленного переменного тока частотой 50 Гц при постоянной плотности тока, равной 6 А/дм<sup>2</sup>, которую поддерживали посредством повышения напряжения по мере роста толщины покрытия, начиная с нескольких вольт до 420 В. Использование для проведения процесса МПА синусоидального напряжения с частотой 50 Гц позволяет применить обычное промышленное напряжение, не прибегая к преобразователям частоты и выпрямителям, что значительно упрощает процесс. Плотность тока была выбрана исходя из того, что при большей плотности тока происходит быстрый перегрев электролита, при меньшей значительно увеличивается длительность процесса.

На основе литературных данных [1]–[4] и результатов ранее проведенных исследований [5], [6] в качестве базового электролита использовали раствор, содержащий натриевое жидкое стекло (ЖС) в количестве 10–30 г/л и гидроксид калия (КОН) в количестве 2,0–6,6 г/л. Для обеспечения модифицирования получаемых покрытий ионами поливалентных металлов в состав электролитов вводили водорастворимые соли (сульфаты): железа, кобальта, никеля и меди в количестве 0,4 г/л.

Шероховатость поверхности образцов измеряли на профилемере-профилографе «Калибр ВЭИ» согласно ГОСТ 19300; относительная погрешность измерения составляла 10 %. Толщину керамических покрытий оценивали с помощью оптического микроскопа на поперечных шлифах. Пористость покрытий определяли путем подсчета числа пор на выбранном участке микрофотографии покрытия, а микротвердость покрытий измеряли по стандартной методике на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2 Н.

#### **Результаты экспериментов и их обсуждение**

Для определения оптимального состава базового электролита было изучено влияние соотношения ЖС и КОН на режимы формирования покрытия. На рис. 1 приведены зависимости напряжения формирования покрытий от времени обработки в некоторых электролитах. Наиболее стабильными параметрами характеризуется процесс нанесения покрытия в электролите, содержащем 13 г/л ЖС и 2,5 г/л КОН (кривая 1). Процесс может продолжаться в течение длительного (до 3 ч) времени в микроискровом и микродуговом режимах при постоянном напряжении около 380–400 В.

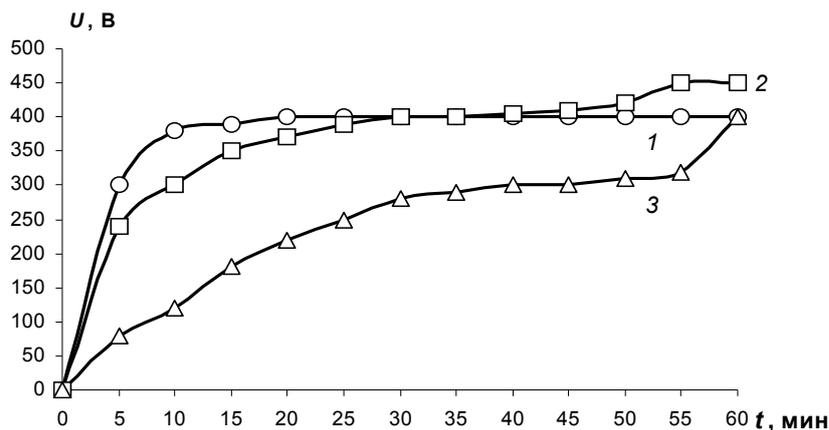
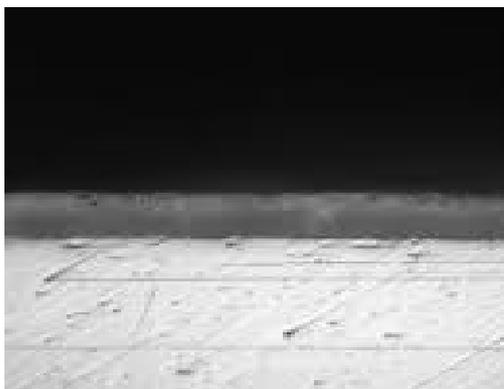


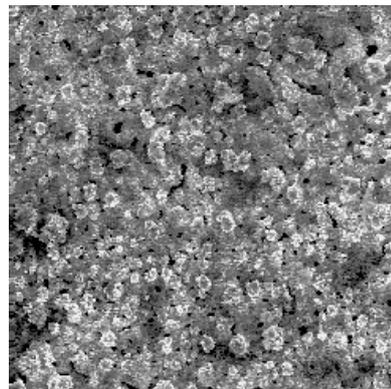
Рис. 1. Зависимости напряжения формирования покрытий от времени в электролитах различного состава: 1 – 13 г/л ЖС и 2,5 г/л КОН; 2 – 10 г/л ЖС и 2 г/л КОН; 3 – 30 г/л ЖС и 6 г/л КОН

В таком режиме были получены плотные и прочные покрытия толщиной до 120 мкм, состоящие практически из чистого оксида алюминия. Типичный вид поперечного шлифа алюминиевого образца с нанесенным покрытием толщиной около 50 мкм приведен на рис. 2, а. Вид поверхности оксидно-керамического покрытия после окончания процесса МПА приведен на рис. 2, б. Хорошо видна шероховатая пористая структура поверхности покрытия.

При использовании электролитов с меньшей концентрацией, например, электролита, содержащего 10 г/л ЖС и 2 г/л КОН (рис. 1, кривая 2), процесс вначале идет аналогично первому режиму, однако при достижении толщины оксидного покрытия около 50 мкм начинается заметное осаждение диоксида кремния, что приводит к образованию сначала муллита, а затем по мере увеличения толщины покрытия к осаждению аморфного кремнезема. Вследствие этого происходит разрыхление поверхностного слоя покрытия и снижение его механических свойств, а для продолжения процесса МПА требуется повышение напряжения, которое в дальнейшем ведет к переходу от микродугового к дуговому режиму и разрушению сначала отдельных участков, а затем и почти всего покрытия.



а)



б)

Рис. 2. Микрофотографии поперечного шлифа керамического покрытия: а – на алюминии  $\times 120$ ; б – на поверхности покрытия  $\times 300$

При использовании электролитов с высоким содержанием ЖС (30 г/л) и КОН (6 г/л) микродуговой процесс начинается при более низких напряжениях, рост толщины происходит более интенсивно за счет осаждения диоксида кремния, что требует постоянного увеличения напряжения (кривая 3). Покрытия, получаемые по третьему режиму, только в самом нижнем слое состоят из оксида алюминия, а далее все более обогащаются кремнием и представляют собой алюмосиликаты различного состава. Поверхностный слой состоит практически полностью из чистого и рыхлого оксида кремния. При повышении напряжения свыше 300 В процесс переходит в дуговой режим и начинается постепенное разрушение покрытия.

После завершения процесса МПА образцы промывали сначала проточной, а затем дистиллированной водой и сушили при температуре 110–120 °С.

Свойства керамических покрытий, полученных по первому режиму в зависимости от времени проведения процесса МПА, приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что по мере возрастания толщины покрытия увеличивается его пористость и шероховатость, однако прямой пропорциональности между толщиной покрытия, его пористостью и шероховатостью нет. Кроме того, начиная с некоторой толщины снижается микротвердость покрытий, что связано с изменением его состава – по мере роста толщины, как отмечалось выше, во внешнем слое покрытия увеличивается количество диоксида кремния и соответственно уменьшается содержание кристаллического оксида алюминия [1]–[3].

Таблица 1

Свойства керамических покрытий

Характеристика	Время МПА обработки, мин					
	0	10	20	30	40	60
Толщина, мкм	–	12	18	35	82	120
Микротвердость, ГПа	–	8,5	11,4	11,8	8,2	6,5
Пористость, см <sup>-2</sup>	–	15	22	35	56	70
Шероховатость $R_a$ , мкм	0,4	0,8	1,4	2,0	2,8	3,4
Цвет	–	Светло-серый			Белый	

Проведенные исследования показали, что введение в состав базового электролита ионов поливалентных металлов не оказывает принципиального влияния на характер протекания процессов МПА, но несколько понижается напряжение начала микроплазменного процесса, что связано с увеличением проводимости раствора. Кроме того, скорость роста покрытия снижается – при одном и том же времени проведения процесса обработки толщина образующегося покрытия примерно на 10 % меньше, чем у немодифицированных покрытий. Покрытия, полученные в таких электролитах, имеют характерную окраску не только в поверхностном слое, но и по всей толщине покрытия, что подтверждает внедрение ионов соответствующих металлов в кристаллическую структуру  $Al_2O_3$ . Свойства получаемых покрытий приведены в табл. 2. Покрытия формировали в электролите составом, г/л: ЖС – 13, КОН – 2,5, соль металла – 0,4 в течение 40 мин; плотность тока поддерживалась равной 6 А/дм<sup>2</sup>, конечное напряжение 380 В.

Таблица 2

## Свойства модифицированных покрытий

Характеристика	Модификатор			
	CoSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub>
Толщина, мкм	60	70	70	60
Микротвердость, ГПа	10,5	10,0	11,0	10,5
Пористость, см <sup>-2</sup>	40	44	42	45
Шероховатость R <sub>a</sub> , мкм	2,4	2,1	2,0	2,2
Цвет	Голубой	Темно-сине-фиолетовый	Коричневый	Серо-желтый

Как следует из сравнения данных, приведенных в табл. 1 для 40 мин обработки и табл. 2, введение модифицирующих ионов в состав электролита при проведении МПА приводит к следующему изменению свойств получаемых покрытий:

- цвет покрытия полностью изменяется, что свидетельствует о внедрении ионов металлов в кристаллическую структуру материала покрытия;

- микротвердость покрытия увеличивается, что скорее можно объяснить улучшением структуры покрытия (более плотная структура), а не изменением его элементного состава, так как и сложнооксидные соединения состава Al<sub>x</sub>Me<sub>y</sub>O<sub>z</sub> и керамика типа Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MeO имеют меньшую микротвердость, чем чистая алюмооксидная керамика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а тем более кристаллический корунд;

- пористость покрытия заметно снижается (примерно на 30–40 %), что и свидетельствует об образовании более плотной структуры;

- шероховатость покрытия также несколько снижается, что, вероятно, связано с уменьшением количества пор на единицу площади и уменьшением их размера.

Следовательно, внедрение модифицирующих ионов из электролита в материал МПА-покрытия позволяет управлять цветом покрытия, что важно при разработке декоративно-защитных покрытий, а значительное уменьшение пористости важно при использовании керамических покрытий для защиты алюминиевых сплавов от коррозии.

Разработанная технология нанесения модифицированных оксидно-керамических покрытий была апробирована для нанесения упрочняющих и защитных покрытий на детали различной формы и назначения (роликов-нитеводителей, элементов запорной арматуры и др.), изготовленных из различных алюминиевых сплавов.

На рис. 3 представлены некоторые детали с нанесенным покрытием, а также заготовки из алюминиевых сплавов для нанесения покрытий. Проведенные эксперименты показали перспективность использования технологии МПА для получения упрочняющих, декоративных и противокоррозионных покрытий на деталях сложной конфигурации, изготовленных из алюминиевых сплавов различных марок.

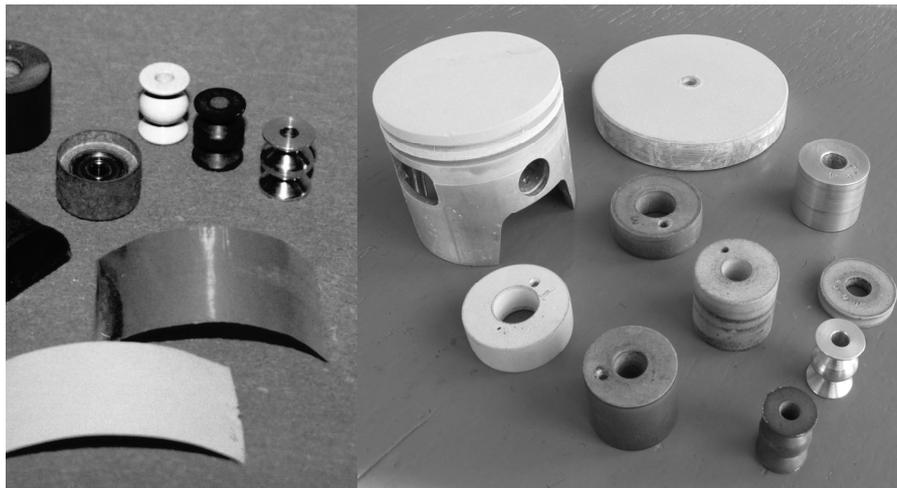


Рис. 3. Образцы с покрытием и заготовки для нанесения покрытий

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение солей поливалентных металлов в щелочно-силикатные растворы, предназначенные для нанесения оксидно-керамических покрытий методом МПА на алюминий и алюминиевые сплавы приводит к внедрению модифицирующих ионов в кристаллическую структуру покрытия и позволяет управлять структурой и физическими свойствами получаемых модифицированных покрытий. В частности, увеличивается микротвердость покрытия и снижается его пористость, что особенно важно для упрочнения поверхности деталей и повышения их коррозионной стойкости. А изменение цвета покрытий придает им улучшенные декоративные свойства. Все это существенно расширяет области применения алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов в различных областях техники.

### Литература

1. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов [и др.]. – М. : ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
2. Электролитно-плазменная обработка: моделирование, диагностика, управление / Е. В. Парфенов [и др.]. – М. : Машиностроение, 2014. – 380 с.
3. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов : в 2 т. / под ред. И. В. Суминова. – М. : Техносфера, 2011. – Т. 2. – 511 с.
4. Гнеденков, С. В. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах / С. В. Гнеденков, О. А. Хрисанфова, А. Г. Завидная. – Владивосток : Дальнаука, 2008. – 137 с.
5. Способ получения светопоглощающего покрытия на поверхности алюминия или его сплавов : пат. 19849 Респ. Беларусь, МПК С 25D 11/06 / И. И. Злотников, С. В. Пискунов // Афіцыйны бюл. – 2016. – № 1. – С. 105.
6. Валенков, А. М. О влиянии примесных ионов на свойства покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования / А. М. Валенков, С. В. Пискунов, И. И. Злотников // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 23–26 июня 2015 г. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: В. Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2015. – С. 130.

Получено 20.01.2019 г.